



PCT 1304 / 02450

REC'D 27 SEP 2004

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

► INPI Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/ma

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réserve à l'INPI

1er dépôt

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

REMISE DES PIÈCES			
DATE			
LIEU	15 JUIL 2003		
N° D'ENREGISTREMENT	75 INPI PARIS		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	0308596		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	15 JUIL. 2003		
Vos références pour ce dossier (facultatif) 240682 D21308 NR			

Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date
		<input type="checkbox"/>	
		N°	Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

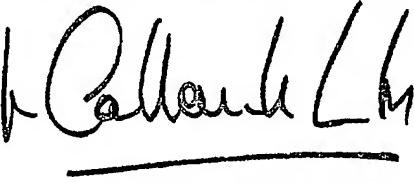
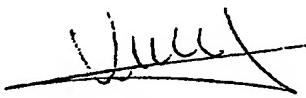
UTILISATION DE L'YTTRIUM, DU ZIRCONIUM, DU LANTHANE, DU CERIUM, DU PRASEODYME OU DU NEODYME COMME ELEMENT RENFORCATEUR DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSION D'UNE COMPOSITION DE REVETEMENT ANTICORROSION.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N°
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		DACRAL
Prénoms		SOCIETE ANONYME
Forme Juridique N° SIREN		<input type="text"/> 305833668
Code APE-NAF		<input type="text"/> 120, rue Galilée Zaet de Creil St Maximin 60100 CREIL
Domicile ou siège	Rue <input type="text"/>	<input type="text"/> FRANCE
	Code postal et ville <input type="text"/>	Française
Nationalité	<input type="text"/>	<input type="text"/> N° de télécopie (facultatif)
N° de téléphone (facultatif)	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Adresse électronique (facultatif)	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »		

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
 page 2/2
BR2

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI
DATE	15 JUIL 2003	
LIEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT	0308596	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 030103

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		240682 D21308 NR
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet REGIMBEAU
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	20, rue de Chazelles
	Code postal et ville	75847 PARIS CEDEX 17
	Pays	
N ° de téléphone (facultatif)	01 44 29 35 00	
N ° de télécopie (facultatif)	01 44 29 35 99	
Adresse électronique (facultatif)	info@regimbeau.fr	
7 INVENTEUR (S)		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s).		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Etablissement immédiat ou établissement différé		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		
<input type="checkbox"/>		
Le support électronique de données est joint		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 <i>36402</i>
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

La présente invention vise à mettre au point un revêtement anticorrosion de pièces métalliques, de préférence exempt de chrome hexavalent, qui soit doté de propriétés anticorrosion améliorées.

La présente invention s'applique à tout type de pièces métalliques, en particulier
10 en acier ou en fonte ou présentant une surface constituée par une couche de zinc ou d'alliage de zinc, qui nécessitent une haute tenue à la corrosion, par exemple en raison de leur destination à l'industrie automobile.

Des compositions de revêtement anticorrosion, exemptes de chrome hexavalent, ont déjà été préconisées. Certaines de ces compositions sont à base de métal
15 particulaire. Le métal particulaire, tel que le zinc et/ou l'aluminium, est en suspension dans la composition et apporte une protection sacrificielle à la pièce métallique vis-à-vis du milieu corrosif. On a par exemple décrit des compositions aqueuses de revêtement anticorrosion de pièces métalliques contenant un métal particulaire, un solvant approprié, un épaississant et un liant constitué par un silane. On a également décrit des
20 compositions à base de métal particulaire dont la stabilité au stockage et les performances anticorrosion sont améliorées grâce à l'incorporation d'oxyde de Molybdène (MoO_3) dans la composition.

Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a découvert que l'on pouvait améliorer les propriétés anticorrosion des compositions à base de métal
25 particulaire en y incorporant au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels.

Les performances anticorrosion des compositions de revêtement à base de métal particulaire s'avèrent encore meilleures lorsque les éléments précédemment cités sont associés à de l'oxyde de Molybdène.

Les compositions à base de métal particulaire visées par la présente invention peuvent être des compositions en phase aqueuse ou en phase organique. Elles sont préconisées lorsqu'une haute tenue en corrosion est demandée.

La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion d'une composition de revêtement anticorrosion à base de métal particulaire, en phase aqueuse ou organique, pour pièces métalliques.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un des éléments précités, éventuellement associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 , en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion d'une composition de revêtement anticorrosion à base de métal particulaire, en phase aqueuse ou organique, pour pièces métalliques.

Sans vouloir se limiter à une pareille interprétation, il semble que la présence d'au moins un des éléments précités permette de renforcer l'efficacité de la protection anticorrosion exercée par le métal particulaire dans la composition.

Le métal particulaire présent dans la composition est de préférence introduit sous forme de poudre, de différentes structures géométriques homogènes ou hétérogènes, notamment les formes sphériques, lamellaires, lenticulaires ou d'autres formes spécifiques.

Les oxydes ou sels des éléments précités qui sont utilisés en tant qu'agents renforçateurs des propriétés anticorrosion de la composition, se présentent en général sous forme de poudre dont les particules ont un D_{50} inférieur à $20\mu\text{m}$ (la valeur D_{50} signifie que 50 % en nombre des particules ont une granulométrie inférieure à cette valeur, et 50 % en nombre des particules ont une granulométrie supérieure à cette valeur). Lors de la préparation de la composition de revêtement, une étape préalable de broyage ou de dispersion des particules (pour éclater les agglomérats en particules élémentaires) peut être réalisée afin d'introduire dans la composition des particules ayant un D_{50} inférieur à $3\mu\text{m}$.

Ces oxydes ou sels peuvent être totalement solubles, partiellement solubles ou complètement insolubles en phase aqueuse, ou en phase organique. Ils peuvent se présenter dans la composition sous forme dispersée ou sous forme solubilisée.

5 Les sels d'yttrium sont avantageusement choisis parmi l'acétate, le chlorure, le formate, le carbonate, le sulfamate, le lactate, le nitrate, l'oxalate, le sulfate, le phosphate et l'aluminate ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) d'yttrium, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde d'yttrium se présente avantageusement sous la forme Y_2O_3 .

L'yttrium est de préférence utilisé sous la forme d'oxyde.

10 L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 utilisé pour la préparation de la composition de revêtement se présente généralement sous forme de particules ayant une dimension comprise entre $1\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$, avec un D_{50} d'environ 6 à $8\mu\text{m}$. Lors de la préparation de la composition de revêtement, une étape préalable de broyage ou de dispersion des particules (pour éclater les agglomérats en particules élémentaires) peut être réalisée. 15 afin d'introduire dans la composition des particules ayant un D_{50} inférieur à $3\mu\text{m}$.

Les sels de zirconium sont avantageusement choisis parmi le carbonate, le silicate, le sulfate et le titanate de zirconium, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de zirconium se présente avantageusement sous la forme ZrO_2 .

20 Les sels de lanthane sont avantageusement choisis parmi l'acétate, l'oxalate, le nitrate, le sulfate, le carbonate, le phosphate et l'aluminate (LaAlO_3) de lanthane, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de lanthane se présente avantageusement sous la forme La_2O_3 .

25 Les sels de cérium sont avantageusement choisis parmi le chlorure, le carbonate, l'acétate, le nitrate, l'oxalate, le sulfate, le phosphate, le molybdate ($\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$) et le tungstate ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$) de cérium, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de cérium se présente avantageusement sous la forme CeO_2 .

Le cérium est de préférence utilisé sous la forme de chlorure de cérium.

Les sels de praséodyme sont avantageusement choisis parmi le carbonate, le chlorure, le nitrate, l'oxalate et le sulfate de praséodyme, ainsi que leurs mélanges.

30 L'oxyde de praséodyme se présente avantageusement sous la forme Pr_6O_{11} .

Les sels de néodyme sont avantageusement choisis parmi le carbonate, le chlorure, le nitrate et le sulfate de néodyme, ainsi que leurs mélanges.

L'oxyde de néodyme se présente avantageusement sous la forme Nd₂O₃.

5 Lorsque la composition contient en outre de l'oxyde de molybdène MoO₃ associé à l'un des éléments précités utilisé en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition, MoO₃ est avantageusement incorporé sous une forme cristalline orthorhombique essentiellement pure, présentant une teneur en molybdène supérieure à environ 60 % en poids.

10 De préférence, l'oxyde de molybdène MoO₃ se présente sous la forme de particules ayant une dimension comprise entre 1 µm et 200 µm.

15 De préférence, ledit agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est associé à l'oxyde de Molybdène MoO₃ dans un rapport massique 0,25 < agent renforçateur des propriétés anticorrosion: MoO₃ < 20, de préférence 0,5 < agent renforçateur des propriétés anticorrosion : MoO₃ < 16, plus préférentiellement 0,5 < agent renforçateur des propriétés anticorrosion : MoO₃ < 14.

20 On utilise de préférence de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ en association avec de l'oxyde de molybdène MoO₃. La présente invention a également pour objet l'utilisation de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ en association avec l'oxyde de molybdène MoO₃ dans un rapport massique 0,25 < Y₂O₃ : MoO₃ < 20, de préférence 0,5 < Y₂O₃ : MoO₃ < 16, plus préférentiellement 0,5 < Y₂O₃ : MoO₃ < 14.

La présente invention a également pour objet les compositions de revêtement anticorrosion de pièces métalliques qui comprennent :

- au moins un métal particulaire ;
- 25 - un agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, éventuellement associé à l'oxyde de molybdène MoO₃;
- un liant ; et
- 30 - soit de l'eau, éventuellement associée à un ou plusieurs solvants organiques, soit un ou plusieurs solvants organiques miscibles entre eux.

La composition de revêtement comprend au moins un métal particulaire, c'est-à-dire un ou plusieurs métaux particulaires.

Avantageusement, la teneur en métal particulaire est comprise entre 10 % et 40 % en poids par rapport au poids de la composition.

Le métal particulaire peut être choisi parmi le zinc, l'aluminium, l'étain, le manganèse, le nickel, leurs alliages, ainsi que leurs mélanges.

De préférence, le métal particulaire est choisi parmi le zinc, l'aluminium, leurs alliages et leurs mélanges. De préférence, les alliages sont choisis parmi les alliages de zinc et d'aluminium contenant au moins 3 % en poids d'aluminium, de préférence 7 % en poids d'aluminium, et les alliages de zinc et d'étain, contenant au moins 10 % en poids d'étain.

La teneur en agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition se situe de préférence entre 0,5 % et 10% en poids par rapport au poids la composition, de préférence entre 1% et 8% en poids par rapport au poids la composition, de manière plus préférentielle entre 1 % et 7 % en poids par rapport au poids la composition.

L'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est avantageusement l'yttrium, de préférence sous la forme d'oxyde Y_2O_3 ou le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.

L'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est avantageusement associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique 0,25 < agent renforçateur des propriétés anticorrosion : $MoO_3 < 20$, de préférence 0,5 < agent renforçateur des propriétés anticorrosion : $MoO_3 < 16$, plus préférentiellement 0,5 < agent renforçateur des propriétés anticorrosion : $MoO_3 < 14$.

La teneur en liant est de préférence comprise entre 3% et 20 % en poids par rapport au poids de la composition. Le liant peut être de type organique et/ou minéral, en phase aqueuse ou organique.

Le liant est de préférence choisi parmi un silane alcoxylé éventuellement organofonctionnalisé, tel que le γ -glycidoxypipropyltriméthoxysilane ou le γ -glycidoxypipropyltriéthoxysilane; une résine de silicone, un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, un zirconate, un titanate et une résine époxy, ainsi que leurs mélanges.

Lorsque la composition est en phase aqueuse, une silice colloïdale peut être utilisée en association avec des résines, à titre de liant

5 Lorsque la composition de revêtement est en phase aqueuse, la phase liquide est constituée d'eau et peut aussi contenir jusqu'à 30 % en poids d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques miscibles à l'eau.

Lorsque la composition de revêtement est en phase organique, la phase liquide est entièrement constituée d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques miscibles entre eux.

10 Le ou les solvants organiques sont choisis en fonction du liant, de façon à solubiliser celui-ci ou à stabiliser une dispersion de celui-ci. Le ou les solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le white spirit, les alcools, les cétones, les solvants aromatiques et les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le dipropylèneglycol, les acétates, le polyéthylèneglycol et le nitropropane, ainsi que leurs mélanges.

15 La composition de revêtement peut comprendre en outre un épaississant si le type d'application le nécessite, comme par exemple lorsqu'elle est destinée à être appliquée par trempé-centrifugé.

20 La teneur en agent épaississant est avantageusement inférieure à 7 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence comprise entre 0,005% et 7% en poids par rapport au poids de la composition.

25 L'agent épaississant est avantageusement choisi parmi les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de xanthane, les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, les silices, les silicates tels que les silicates de magnésium et/ou de lithium éventuellement traités, ou les argiles organophiles, ainsi que leurs mélanges.

30 La composition de revêtement peut comprendre en outre un agent lubrifiant en une quantité suffisante pour obtenir un système autolubrifié, notamment choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures, ainsi que leurs mélanges.

Lorsqu'elle est en phase aqueuse, la composition de revêtement peut aussi comprendre d'autres additifs compatibles avec le liant choisis parmi un agent antimousse comme le Schwego foam (hydrocarbone émulsifié) de Schwegman, un agent mouillant tel qu'un monylphénol éthoxylé ou un polyalcool éthoxylé, un agent de tension tel que l'Aérosol TR 70 (sulfosuccinate de sodium) de Cytec, et un biocide tel que l'Ecocide D₇₅ de Progiva et un acide faible tel que l'acide borique pour ajuster le pH de la composition.

De manière préférée, la composition de revêtement comprend les ingrédients suivants :

- 10 - 10 % à 40 % en poids d'au moins métal particulaire ;
- 0,5 % à 10% en poids d'un agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, éventuellement associé à de l'oxyde de molybdène MoO₃ ;
- 15 - jusqu'à 7 % en poids d'un épaississant ;
- 3% à 20 % en poids d'un liant ;
- jusqu'à 3% en poids, de préférence de 0,05 % à 2% en poids d'un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium;
- jusqu'à 7 % en poids d'un ou plusieurs agents lubrifiants ;
- 20 - 1% à 30 % en poids d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques ;
- éventuellement 0,1 % à 10 % en poids d'un acide minéral faible tel que l'acide borique ;
- éventuellement 0,01 % à 1% en poids d'un surfactant anionique ; et
- 25 - qsp 100% d'eau.

Lorsque l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion précité est associé à de l'oxyde de molybdène, celui-ci représente de préférence 0,5 % à 2 % en poids de la composition.

Bien évidemment, la présente invention s'étend également aux revêtements anticorrosion appliqués sur les pièces métalliques à l'aide des compositions précitées.

L'application peut se faire par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de revêtement étant ensuite soumise à une opération de cuisson (par convection ou infra rouge par exemple) conduite de préférence à une température comprise entre 70°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, en 5 convection.

Selon un mode de réalisation avantageux, le revêtement anticorrosion résultera d'une opération d'application impliquant, préalablement à une opération de cuisson, une opération de séchage des pièces métalliques revêtues (par convection ou par infra-rouge par exemple), notamment par convection à une température de l'ordre de 70°C pendant 10 environ 10 à 30 minutes sur ligne.

Dans ces conditions, l'épaisseur du film sec de revêtement ainsi appliqué est comprise entre 3 µm (11 g/m²) et 15 µm (55 g/m²) et de préférence entre 4µm (15 g/m²) et 10 µm (40 g/m²), plus particulièrement entre 5 µm (18 g/m²) et 10 µm (40 g/m²).

La présente invention s'étend aussi au substrat métallique, de préférence en 15 acier, muni d'un revêtement anticorrosion appliqué à l'aide des compositions précitées.

Celui-ci peut être lui-même recouvert d'un autre revêtement pour renforcer encore certaines propriétés, telles que la protection anti-corrosion ou la lubrification. Un revêtement pour renforcer la protection anticorrosion pourra comprendre un silicate alcalin, en particulier un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium, un 20 acrylique, un zirconate, un titanate, un silane, une résine époxy, une résine phénolique ou un de leurs mélanges, ces résines étant éventuellement associées à une silice colloïdale. Un revêtement pour la lubrification pourra comprendre un agent de lubrification choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures ainsi que 25 leurs mélanges.

Tests de corrosion

A) Influence de l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3), éventuellement associé à de l'oxyde de molybdène (MoO_3), sur la performance anticorrosion.

Des expérimentations comparatives ont été effectuées à partir des compositions de revêtement indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1

% massique	composition			
	1	2	3	4
Y_2O_3 ¹	0	3,0	0	3,0
MoO_3	0	0	0,9	0,9
Zinc ²		23,6		
Aluminium ³			3,0	
Silane A187 ⁴			10,1	
Silicate de sodium 20N32 ⁵			0,9	
Rempcopal® N4 100 ⁶			1,4	
Rempcopal® N9 100 ⁷			1,6	
Dipropylène glycol			7,5	
Aerosil® 380 ⁸		< 0,1		
Schwego Foam® 8325 ⁹			0,5	
Acide borique			0,8	
Eau désionisée			qsp 100 %	

10 ¹ Y_2O_3 de pureté égale à 99,99 %

² Zinc sous forme de pâte à environ 92 % dans le white spirit (Alu Stapa PG Chromal VIII à 80%, de Eckart Werke)

³ Aluminium à environ 80 % dans du dipropylène glycol

⁴ γ glycidoxypropyltriméthoxysilane (Crompton)

15 ⁵ silicate de sodium (Rhodia)

⁶ agent mouillant de type nonylphénol éthoxylé (Uniqema)

⁷ agent mouillant de type nonylphénol éthoxylé (Uniqema)

⁸ agent anti-sédimentation de type silice (Degussa)

⁹ antimousse de type hydrocarbure.

Echantillons préparés :

- Substrat traité : vis en acier dégraissées puis grenaillées
- Application de la composition de revêtement : trempé-centrifugé
- 5 - Cuisson : 25 min à 310°C.
- Poids de couche du revêtement : $26 \pm 2 \text{ g/m}^2$.

10 Les vis d'acier ainsi traitées sont alors testées au brouillard salin selon la norme NFISO 9227. Les résultats de tenue au brouillard salin des différents revêtements ont été consignés dans le tableau 2.

Tableau 2

composition	Y_2O_3 (% massique)	MoO_3 (% massique)	Tenue au brouillard salin (nombre d'heures)
1	0	0	140 - 260
2	3	0	840
3	0	0,9	500
4	3	0,9	1300

15 Le tableau 2 fait apparaître très clairement que l'introduction d'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 dans les compositions de revêtement augmente la tenue au brouillard salin des échantillons traités par ces compositions.

De plus, lorsque l'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 est associé à de l'oxyde de molybdène MoO_3 , les performances anti-corrosion sont encore meilleures. On observe une interaction ou un effet de synergie entre Y_2O_3 et MoO_3 qui augmente les performances anticorrosion de la composition.

B) Influence du zinc allié à 7 % d'aluminium (Stapa Zn_4Al_7 , de Eckart Werke) sur la performance anticorrosion.

25 Des expérimentations comparatives ont été effectuées à partir des compositions de revêtement indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3

composition	
5	Identique à la composition n° 3
6	Identique à la composition n° 4
7	Identique à la composition n° 4 à la différence que 30 % en poids du zinc sont remplacés par du zinc allié à 7 % en poids d'aluminium (Stapa Zn_4Al_7 , de Eckart Werke)

Echantillons préparés :

- 5 - Substrat traité : vis en acier dégraissées puis grenaillées
 - Application de la composition de revêtement : par trempé-centrifugé
 - Cuisson : 25 min à 310°C
 - Poids de couche du revêtement : $26 \pm 2 \text{ g/m}^2$.

10 Les vis d'acier ont été traitées par les compositions de revêtement du tableau 3, puis testées au brouillard salin selon la norme NFISO 9227.

Les résultats de tenue au brouillard salin ont été consignés dans le tableau 4.

Tableau 4

composition	Y_2O_3 (% massique)	MoO_3 (% massique)	Stapa Zn_4Al_7/Zn (% massique)	Tenue au brouillard salin
5	0	0,9	0	450
6	3	0,9	0	1370
7	3	0,9	30	1900

15 Le tableau 4 fait apparaître que les performances anticorrosion de la composition sont meilleures avec du zinc allié qu'avec du zinc.

C) Influence du chlorure de cérium sur la performance anticorrosion.

Des expérimentations comparatives ont été effectuées à partir des compositions de 20 revêtement indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5

composition	
8	identique à la composition n° 1
9	identique à la composition n° 1 à la différence que 0,5 % en poids de chlorure de cérium sont ajoutés en plus des autres ingrédients
10	identique à la composition n° 1 à la différence que 2 % en poids de chlorure de cérium sont ajoutés en plus des autres ingrédients

5

Echantillons préparés :

- Substrat traité : vis en acier dégraissées puis grenaillées
- Application de la composition de revêtement : trempé-centrifugé
- Cuisson : 25 min à 310°C
- 10 - Poids de couche du revêtement : $26 \pm 2 \text{ g/m}^2$.

Les vis d'acier ont été traitées par les compositions de revêtement du tableau 5, puis testées au brouillard salin selon la norme NFISO 9227.

Les résultats de tenue au brouillard salin ont été consignés dans le tableau 6.

15

Tableau 6

composition	chlorure cérium (% massique)	Tenue au brouillard salin
8	0	200
9	0,5	500
10	2	770

Le tableau 6 fait apparaître clairement que l'introduction de chlorure de cérium dans les compositions de revêtement augmente la tenue au brouillard salin des échantillons traités par ces compositions.

20

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion d'une composition de revêtement anticorrosion à base de métal particulaire, en phase aqueuse ou organique, pour pièces métalliques.
5
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'un des éléments précités en tant qu'agent renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 .
10
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, pour renforcer l'efficacité de la protection anticorrosion exercée par le métal particulaire, celui-ci étant de préférence introduit dans la composition sous forme de poudre, de différentes structures géométriques homogènes ou hétérogènes, notamment les formes sphériques, lamellaires.
15
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'élément utilisé est l'yttrium, de préférence sous la forme d'oxyde Y_2O_3 .
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est utilisé sous la forme de particules ayant une dimension comprise entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et
20 $40\text{ }\mu\text{m}$, avec un D_{50} inférieur à $3\text{ }\mu\text{m}$.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'élément utilisé est le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.
7. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisée en ce que l'oxyde de molybdène MoO_3 est utilisé sous une forme cristalline orthorhombique essentiellement
25 pure, présentant une teneur en molybdène supérieure à environ 60 % en poids.
8. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que l'oxyde de molybdène MoO_3 se présente sous la forme de particules ayant une dimension comprise entre $1\text{ }\mu\text{m}$ et $200\text{ }\mu\text{m}$.
9. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que ledit agent
30 renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 20$,

de préférence $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 14$.

10. Composition de revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - au moins un métal particulaire ;
 - un agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels;
 - un liant ; et
- 10 - soit de l'eau éventuellement associée à un ou plusieurs solvants organiques, soit un ou plusieurs solvants organiques miscibles entre eux.
- 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est associé à l'oxyde de molybdène MoO_3 .
- 15 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,5 % à 2 % en poids d'oxyde de molybdène MoO_3 .
- 13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle contient de 10 % à 40 % en poids d'au moins un métal particulaire.
- 14. Composition selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le métal particulaire est choisi parmi le zinc, l'aluminium, l'étain, le manganèse, le nickel, leurs alliages, ainsi que leurs mélanges.
- 20 15. Composition selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisée en ce que le métal particulaire est choisi parmi le zinc, l'aluminium, leurs alliages et leurs mélanges.
- 16. Composition selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,5 % à 10 % en poids dudit agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition, de préférence de 1 % à 8 % en poids, encore plus préférentiellement de 1 à 7 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 25 17. Composition selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion est l'yttrium, de préférence sous la forme d'oxyde Y_2O_3 .

18. Composition selon l'une des revendications 10 à 17, caractérisée en ce que l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.

19. Composition selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisée en ce que ledit renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 20$, de préférence $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 14$.

20. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle contient de 3% à 20 % en poids d'un liant organique et/ou un liant minéral, en phase aqueuse ou organique.

21. Composition selon l'une des revendications 10 à 20, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi un silane alcoxylé éventuellement organofonctionnalisé, une résine de silicone, une silice colloïdale, un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, un zirconate, un titanate et une résine époxy, ainsi que leurs mélanges.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le liant est un silane organofonctionalisé tel que le γ -glycidoxypropytriméthoxysilane et le γ -glycidoxypropytriéthoxysilane.

23. Composition selon l'une des revendications 10 à 22, caractérisée en ce qu'elle comprend un solvant organique choisi parmi le white spirit, les alcools, les cétones, les solvants aromatiques et les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le dipropylèneglycol, les acétates, le polyéthylèneglycol et le nitropropane, ainsi que leurs mélanges.

24. Composition selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisée en ce qu'elle contient en outre jusqu'à 7 % en poids d'un agent épaisseur.

25. Composition selon l'une des revendications 10 à 24, caractérisée en ce que l'agent épaisseur est choisi parmi les dérivés cellulosaux tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de xanthane, les épaisseurs associatives de type polyuréthane ou acrylique, les silices, les silicates tels que les silicates de magnésium et/ou de lithium éventuellement traité, ou les argiles organophiles, ainsi que leurs mélanges.

18. Composition selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que l'agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition est le cérium, de préférence sous la forme de chlorure de cérium.
19. Composition selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisée en ce que ledit renforçateur des propriétés anticorrosion est associé à l'oxyde de Molybdène MoO_3 dans un rapport massique $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 20$, de préférence $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 16$, plus préférentiellement $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anticorrosion} : \text{MoO}_3 < 14$.
20. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle contient de 3% à 20 % en poids d'un liant organique et/ou un liant minéral, en phase aqueuse ou organique.
21. Composition selon l'une des revendications 10 à 20, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi un silane alcoxylé éventuellement organofonctionnalisé, une résine de silicone, une silice colloïdale, un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium, un zirconate, un titanate et une résine époxy, ainsi que leurs mélanges.
22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le liant est un silane organofonctionalisé tel que le γ -glycidoxypropytriméthoxysilane et le γ -glycidoxypropytriéthoxysilane.
23. Composition selon l'une des revendications 10 à 22, caractérisée en ce qu'elle comprend un solvant organique choisi parmi le white spirit, les alcools, les cétones, les solvants aromatiques et les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le dipropylèneglycol, les acétates, le polyéthylèneglycol et le nitropropane, ainsi que leurs mélanges.
24. Composition selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisée en ce qu'elle contient en outre jusqu'à 7 % en poids d'un agent épaississant.
25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce l'agent épaississant est choisi parmi les dérivés cellulosaques tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de xanthane, les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, les silices, les silicates tels que les silicates de magnésium et/ou de lithium éventuellement traité, ou les argiles organophiles, ainsi que leurs mélanges.

26. Composition selon l'une des revendications 10 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent lubrifiant pour obtenir un système autolubrifié choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures, ainsi que leurs mélanges.
- 5 27. Composition selon l'une des revendications 10 à 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif choisi parmi un agent antimousse, un agent mouillant, un agent de tension et un biocide.
28. Composition selon l'une des revendications 10 à 27, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 10 - 10 % à 40 % en poids d'au moins un métal particulaire ;
- 0,5 % à 10% en poids d'un agent renforçateur des propriétés anticorrosion de la composition choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, éventuellement associé à de l'oxyde de molybdène MoO₃ ;
- 15 - jusqu'à 7 % en poids d'un épaississant ;
- 3% à 20 % en poids d'un liant ;
- jusqu'à 3% en poids, de préférence de 0,05 % à 2% en poids d'un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium ;
- jusqu'à 7 % en poids d'un ou plusieurs agents lubrifiants ;
- 20 - 1% à 30 % en poids d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques ; et
- qsp 100 % d'eau.
29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,1 % à 10 % en poids d'un acide minéral faible tel que l'acide borique.
- 25 30. Composition selon les revendications 28 ou 29, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,01 % à 1% en poids d'un surfactant anionique.
31. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'une composition de revêtement selon l'une des revendications 10 à 29, par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de revêtement étant soumise à une opération de cuisson, par convection ou par infra-rouge

par exemple, conduite de préférence à une température comprise entre 70°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, en convection.

32. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon la revendication 31, caractérisé en ce que préalablement à une opération de cuisson, les pièces métalliques 5 revêtues sont soumises à une opération de séchage, par convection ou par infra-rouge par exemple, notamment par convection à une température de l'ordre de 70°C pendant environ 10 à 30 minutes sur ligne.

33. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon l'une des revendications 10 31 à 32, caractérisé en ce qu'il est appliqué sur les pièces métalliques à protéger, avec une épaisseur de film sec comprise entre 3 µm (11 g/m²) et 15 µm (55 g/m²) et de préférence entre 4µm (15 g/m²) et 10 µm (40 g/m²), plus particulièrement entre 5 µm (18 g/m²) et 10 µm (40 g/m²).

34. Substrat métallique, de préférence en acier, muni d'un revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 3 à 33.

15 35. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anticorrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un silicate alcalin, en particulier un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium, un acrylique, un zirconate, un titanate, un silane, une résine epoxy, une résine phénolique ou un de leurs mélanges, ces résines étant éventuellement associées à une silice colloïdale.

20 36. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anticorrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un agent de lubrification choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures ainsi que leurs mélanges.

par exemple, conduite de préférence à une température comprise entre 70°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, en convection.

32. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon la revendication 31, caractérisé en ce que préalablement à une opération de cuisson, les pièces métalliques revêtues sont soumises à une opération de séchage, par convection ou par infra-rouge par exemple, notamment par convection à une température de l'ordre de 70°C pendant environ 10 à 30 minutes sur ligne.

33. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon l'une des revendications 31 à 32, caractérisé en ce qu'il est appliqué sur les pièces métalliques à protéger, avec une épaisseur de film sec comprise entre 3 µm (11 g/m²) et 15 µm (55 g/m²) et de préférence entre 4µm (15 g/m²) et 10 µm (40 g/m²), plus particulièrement entre 5 µm (18 g/m²) et 10 µm (40 g/m²).

34. Substrat métallique, de préférence en acier, muni d'un revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 31 à 33.

35. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anti-corrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un silicate alcalin, en particulier un silicate de sodium et/ou de potassium et/ou ou de lithium, un acrylique, un zirconate, un titanate, un silane, une résine epoxy, une résine phénolique ou un de leurs mélanges, ces résines étant éventuellement associées à une silice colloïdale.

36. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le revêtement anti-corrosion est lui-même recouvert d'un autre revêtement comprenant un agent de lubrification choisi parmi le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène, le MoS₂, le graphite, les polysulfones, les cires synthétiques ou naturelles et les nitrures ainsi que leurs mélanges.